

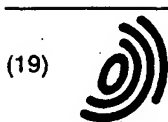
SOLID OXIDE ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME

Patent Number: ☐ US5217822
Publication date: 1993-06-08
Inventor(s): YOSHIDA SHIZUYASU (JP); SHIMIZU HITOSHI (JP)
Applicant(s): FUJI ELECTRIC CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ DE4129553
Application Number: US19910755098 19910905
Priority Number(s): JP19900239313 19900910
IPC Classification: H01M4/86; H01M8/10
EC Classification: H01M8/12B2B4, H01M8/24B2H
Equivalents: ☐ JP4118861

Abstract

A solid oxide electrolyte type fuel cell includes an anode plate made of a porous sintered material composed essentially of (i) partially stabilized zirconia composed of zirconia and magnesia and (ii) nickel, and a solid oxide electrolyte element superimposed on the anode plate and composed of zirconia stabilized with yttria. The anode plate is fabricated by mixing a powder of zirconia partially stabilized with magnesia and a powder of nickel oxide, molding the mixture, sintering the mixture, and then reducing the sintered body in a reducing atmosphere, e.g., hydrogen. Magnesia is added preferably in the amount of 7 to 10% by mole. Addition of the zirconia partially stabilized with magnesia in an amount of 40 to 70% by weight based on total amount of nickel oxide plus the partially stabilized zirconia results in the coefficient of thermal expansion of the cermet matching that of the zirconia stabilized with yttria to an accuracy of +/-5%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 525 844 B1**

(12) **EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
26.11.1997 Bulletin 1997/48

(51) Int Cl.⁶: **C22C 29/12, C22C 32/00,
H01M 8/12, C22C 1/10**

(21) Application number: **92201698.5**

(22) Date of filing: **11.06.1992**

(54) **Nickel cermet, and process for preparing it**
Nickel-Cermet und Verfahren zur seiner Herstellung
Cermet en nickel et procédé de fabrication

(84) Designated Contracting States:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR LI LU MC NL PT
SE**

(30) Priority: **28.06.1991 IT MI911792**

(43) Date of publication of application:
03.02.1993 Bulletin 1993/05

(73) Proprietors:
• **ENIRICERCHÉ S.p.A.**
20121 Milano (IT)
• **SNAM S.p.A.**
I-20121 Milan (IT)

(72) Inventors:
• **Lockhart, Thomas Paul**
I-20075 Lodi, Milan (IT)
• **Piro, Giampaetro**
I-20134 Milan (IT)

• **Gagliardi, Federica**
I-21053 Castellanza (Varese) (IT)
• **Zanibelli, Laura**
I-20161 Milan (IT)

(74) Representative: **Fusina, Gerolamo et al**
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.,
Via Borgonuovo, 10
20121 Milano (IT)

(56) References cited:
DE-A- 2 806 408 **GB-A- 919 052**
US-A- 3 085 876

• **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL
SOCIETY. vol. 137, no. 10, October 1990,
MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US pages
3042 - 3047 TATSUYA KAWADA ET AL**
**'Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia
Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells'**

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 0 525 844 B1

Description

The present invention relates to a nickel cermet, to the process for preparing it and to the use thereof as anodic material for solid oxide fuel cells (SOFC).

Solid oxide fuel cells (SOFC) are known in the art, which use, as solid electrolyte, a mixture of yttria (Y_2O_3) and zirconia (ZrO_2), an anode formed by a nickel/zirconia cermet and a lanthanum manganite ($LaMnO_3$) cathode. For a general description of such cells, reference is made to Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A12, Ed. 1989, pages 80-82 and to the references cited therein.

The nickel/zirconia cermet used as the anodic material is normally constituted by a dispersion of nickel metal in zirconia stabilized in the cubic crystal form with yttria.

The processes for preparing such a cermet essentially comprise mechanically dispersing nickel oxide throughout the stabilized zirconia, then reducing nickel oxide into nickel metal. So, e.g., according to the specification of U.S. 3,300,344; mixed zirconia and yttria, obtained by precipitation from an aqueous solution, are transformed into shaped bodies with the addition of nickel oxide and carbon powder, and the nickel oxide is reduced in order to yield nickel metal, owing to the effect of carbon powder at high temperature.

Furthermore, in the paper: Morphology and Electrochemistry of Porous Nickel/Zirconia Cermets, at pages 90-98 of Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, S.C. Singhal, Ed. 1989, the reduction with hydrogen of a mixture of sintered powders obtained by co-milling, with a ball mill, nickel oxide and stabilized zirconia, is described. Other well-known techniques are those based on C.V.D. (chemical vapour deposition) and P.S. (plasma spraying) described, e.g., by H. Arai in International Symposium on SOFC, Nov. 13-14th, 1989, Nagoya, Japan.

The nickel cermets obtained by means of the processes known from the prior art are not completely satisfactory in the application to fuel cells, mainly due to their incapability to supply nickel with a large enough active surface-area for offering interesting catalytic properties (A.L. Lee et al., Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29, 766-773).

Another problem derives from the difficulty of accomplishing a complete reduction of nickel oxide particles, into nickel metal. The paper by S.C. Singhal, cited hereinabove, reports in fact that the particles with larger size than approximately 3 μm retain an NiO core after their reduction with hydrogen. On the other hand, as regards the C.V.D. and P.S. techniques, problems exist as to the quality of the resulting material and due to the difficulties to be faced when said techniques are applied to the construction of medium- and high-power cells.

The present Applicant found now, according to the present invention, a process which makes it possible a solid material composed by nickel oxide and stabilized zirconia, as two distinct phases, with a phase distribution at a lower level than 1 μm , to be obtained.

It was furthermore found that nickel oxide contained in such a solid material can be reduced to a complete, or substantially complete, extent, by means of hydrogen, in order to yield a nickel cermet with a submicronic distribution of the phases and a large active nickel surface-area, so as to render the same cermet particularly suitable for use as material for solid oxide fuel cells (SOFC).

In accordance therewith, according to an aspect thereof, the present invention relates to a nickel cermet consisting of 35-70% by weight of a metal nickel phase and 65-30% by weight of a zirconia phase stabilized in the cubic form with yttria, with, on X-ray diffraction analysis, both said phases appearing as distinct and homogeneously distributed at a level lower than 1 μm , and said nickel cermet, when submitted to the hydrogen chemisorption test by means of the pulsed technique, showing a percent dispersion of nickel of from 0.2 to 2.0 and a specific surface-area comprised within the range of from 2 to 12 m^2/g of nickel and of from 1 to 4 m^2/g of cermet.

Such a nickel cermet usually displays a portion of its surface-area coated with nickel, which is comprised within the range of from 4 to 30%, or even more, of its total surface-area.

According to another aspect thereof, the present invention relates to a process for preparing a nickel cermet with the above reported characteristics, which process comprises the following steps:

- (a) preparing an aqueous solution containing a water-soluble, heat-decomposable zirconyl, yttrium and nickel salt, and an organic hydroxyacid or aminoacid, or a poly(acrylic acid);
- (b) removing water from the solution prepared in above step (a), in the absence, or in the substantial absence, of decomposition phenomena, in order to separate a porous solid material;
- (c) calcining the porous solid separated in the step (b), under oxidizing conditions, in order to cause the formation to occur of a solid material containing two distinct phases of nickel oxide, and of zirconia stabilized in the cubic form with yttria, with a phase distribution at a lower level than 1 μm ; and
- (d) reducing the nickel oxide into nickel metal, inside the solid material obtained from the step (c), in order to obtain the nickel cermet.

The water-soluble, heat-decomposable salts of zirconyl, yttrium and nickel used in order to prepare the solution in the step (a) of the present process can be selected from among the salts of carboxy acids, or nitrate salts. Particularly

suitable salts are zirconyl nitrate, zirconyl acetate, yttrium acetate, nickel nitrate and nickel acetate. The hydroxyacids suitable for use in the present invention are selected from among aliphatic or aromatic hydroxyacids, such as citric acid, lactic acid, glycolic acid, tartaric acid and mandelic acid. Of these, citric acid is preferred.

Suitable aminoacids are glycine and alanine. For the intended purpose, also a poly(acrylic acid) may be used.

Advantageously, aqueous solutions of zirconyl, yttrium and nickel salts are prepared, in which the relative ratios of the same salts are such as to have, in the nickel cermet obtained as the end product, from 35 to 70% by weight of nickel metal and from 65 to 30% by weight of zirconia stabilized with from 5 to 20 mol of yttria per each 100 mol of zirconia. The amount of organic hydroxyacid or aminoacid may furthermore be comprised within the range of from 2 to 4 mol per each mol of zirconium, yttrium and nickel metals. Under these conditions, the pH of the solution will normally be comprised within the range of from 2 to 5.

The solution can be prepared by dissolving in water the salts and the organic hydroxyacid, operating at room temperature, or favouring the solubilization by operating at higher temperatures. The order of addition of the reactants is not critical; however, forming an aqueous solution of the organic hydroxyacid and adding to said solution the salts of zirconyl, yttrium and nickel, is preferable.

According to the present invention, from the resulting solution water is removed, in the step (b) of the process, by operating under such temperature conditions as to prevent, or substantially prevent, any decomposition phenomena. In particular, said water removal can be carried out by evaporating water under vacuum, at a temperature not higher than about 80°C, by working, e.g., on a rotational evaporator.

According to an alternative operating way, water is removed by means of the spray-drying technique, by feeding the solution, with a concentration of from about 5 to about 30% (by weight/weight), in a finely subdivided form, to an apparatus for co-current or counter-current spray-drying with an inert gas, such as nitrogen, or air.

In general, the gas stream entering the spray dryer should have a temperature comprised within the range of from 150°C to 300°C, preferably of from 180°C to 200°C, and the leaving stream should preferably have a temperature of the order of from 90°C to 200°C, preferably of from 130°C to 170°C. In any case, from the drying step a crumbly, porous solid, generally of green-ochre colour -- according to the temperature values used -- will be obtained.

According to the present invention, the solid material obtained in that way is submitted to calcination, in the step (c) of the present process, by operating at high temperatures and in an oxidizing atmosphere. In particular, suitable calcination temperatures are generally comprised within the range of from 800°C to 1000°C, and the calcination times should generally be comprised within the range of from 1 to 10 hours. According to a preferred form of practical embodiment, the calcination is carried out at temperatures of the order of 900°C, for a time of from 3 to 5 hours. The oxidizing atmosphere can be constituted by oxygen, air, or oxygen-enriched air. By operating under these conditions, from the solid material the combustible or decomposable fraction is removed, and the formation of the oxides of the metals present is caused. Surprisingly, it was observed that such a solid material consists of two distinct phases of nickel oxide and zirconia stabilized in the cubic form with yttria, with a phase distribution at a lower level than 1 µm.

This solid material is submitted to treatment with hydrogen, in the step (d) of the process, in order to reduce nickel oxide into nickel metal, and obtain the nickel cermet. In particular, the reduction is carried out by bringing the calcined solid material into contact with hydrogen gas, operating at temperatures comprised within the range of from 20°C to 1000°C, in order to obtain a complete, or substantially complete, reduction of nickel oxide into nickel metal. Useful reduction times are of the order of from 1 to 3 hours.

In that way, the nickel cermet according to the present invention is obtained, which generally contains 35-70% by weight of a metal nickel phase and 65-30% by weight of a zirconia phase stabilized in the cubic form with yttria, and displaying the other characteristics, as reported hereinabove.

According to a further aspect thereof, the present invention relates to a solid oxide fuel cell (SOFC) characterized in that it comprises, as its anode, the nickel cermet with the characteristics reported hereinabove.

In particular, such an anode can be obtained by applying, according to known techniques, the nickel cermet of the present invention to a solid electrolyte of zirconia stabilized with yttria.

According to a particular form of embodiment of the solid electrolyte, the powder of metal oxides obtained after calcination in the step (c) of the process is applied, followed by the reduction, *in situ*, of nickel oxide into nickel metal.

The following experimental examples are given for the purpose of better illustrating the present invention.

Example 1.

In 330 ml of demineralized water, 100.07 g of citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) is dissolved at room temperature, and then 15.605 g of zirconyl nitrate hydrate $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (zirconium content 32.71% by weight), 4.332 g of yttrium acetate tetrahydrate $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (26.8% by weight of yttrium) and 25.46 g of nickel nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (20.18% by weight of nickel) are dissolved.

The solution is charged to a rotational vaporator and the solvent is evaporated by operating at 70°C and 74 mmHg. A 146 g of a crumbly, porous solid residue of green colour is collected.

The solid is calcined in a muffle at 900°C for 4 hours, under a flowing air stream. A 16.38 g of a solid material is collected which, on analysis by powder X-ray diffraction, results to be constituted by nickel oxide and zirconia stabilized with yttria, without other detectable crystalline phases. The nickel content in the solid product is of 35.14% by weight.

The calcined solid is furthermore submitted to an X-ray mapping (STEM) which allows the distribution of the crystalline phases present in the sample, to be examined at sub-micronic level.

It is thus determined that nickel oxide is uniformly distributed, at a level lower than 1 µm, throughout the matrix of zirconia stabilized with yttria.

The calcined solid material is submitted to reduction by means of TPR (Thermal Programmed Reduction) technique. More particularly 50 mg of sample, with particle size comprised within the range of from 20 to 40 mesh, is charged to a tubular quartz reactor and is exposed to a hydrogen stream flowing at a flowrate of 2.2 ml/minute, diluted in 17 ml/minute of helium (purity of gases 99.999%).

The sample is heated by means of a tubular furnace, using a linear thermal ramp of 10°C/minute, from 30 to 900°C. The effluent stream from the reactor is analysed by a quadrupolar mass spectrometer. The results of the reduction test are reported in Table I.

The hydrogenated sample is submitted to tests of hydrogen chemisorption by means of the pulsed technique.

From such test, the values are obtained of % nickel dispersion; of specific surface-area, as m²/g of nickel; of specific surface-area, as m²/g of cermet; and of coated surface-area, as % of total surface-area. These data are reported in Table II.

Example 2

In 250 ml of demineralized water, 38.8 g of citric acid monohydrate (C₆H₈O₇·H₂O) is dissolved at room temperature, and then 3.91 g of zirconyl nitrate hydrate ZrO(NO₃)₂·xH₂O (zirconium content 32.71% by weight), 1.08 g of yttrium acetate tetrahydrate Y(CH₃COO)₃·4H₂O (26.8% by weight of yttrium) and 12.73 g of nickel nitrate hexahydrate Ni(NO₃)₂·6H₂O (20.18% by weight of nickel) are dissolved.

The solution is charged to a rotational evaporator and the solvent is evaporated by operating at 70°C and 74 mmHg. 56.55 g of a crumbly, porous solid residue of green colour is collected, which is calcined in a muffle at 900°C for 4 hours, under a flowing air stream. A 5.73 g of a solid material is collected which, on analysis by powder X-ray diffraction, results to be constituted by nickel oxide and zirconia stabilized with yttria, without other detectable crystalline phases. The nickel content in the solid product is of 44.7% by weight.

The calcined solid is furthermore submitted to an X-ray mapping (STEM) which allows the distribution of the crystalline phases present in the sample, to be examined at sub-micronic level.

It is thus determined that nickel oxide is uniformly distributed, at a lower level than 1 µm, throughout the matrix of zirconia stabilized with yttria.

A sample of 50 mg of the calcined solid material, with particle size comprised within the range of from 20 to 40 mesh, is treated with hydrogen under the same conditions of Example 1. The results of the test are reported in Table I.

Example 3

In 250 ml of demineralized water, 27.07 g of citric acid monohydrate (C₆H₈O₇·H₂O) is dissolved at room temperature, and then 1.95 g of zirconyl nitrate hydrate ZrO(NO₃)₂·xH₂O (zirconium content 32.71% by weight), 0.54 g of yttrium acetate tetrahydrate Y(CH₃COO)₃·4H₂O (26.8% by weight of yttrium) and 8.54 g of nickel nitrate hexahydrate Ni(NO₃)₂·6H₂O (20.18% by weight of nickel) are dissolved.

The weight of the solution is adjusted at 500 g by means of the addition of distilled water. The resulting solution is sent to a spray dryer operating with an entering gas flow with the temperature of 215°C and a leaving gas flow with the temperature of 150°C. A 38.1 g of a crumbly, porous solid residue of green colour is collected, which is calcined in a muffle at 900°C for 4 hours, under a flowing air stream. A 3.78 g of a solid material is collected which, on analysis by powder X-ray diffraction, results to be constituted by nickel oxide and zirconia stabilized with yttria, without other detectable crystalline phases. The nickel content in the solid product is of 55.70% by weight.

The calcined solid is furthermore submitted to an X-ray mapping (STEM) which allows the distribution of the crystalline phases present in the sample, to be examined at sub-micronic level.

It is thus determined that nickel oxide is uniformly distributed, at a level lower than 1 µm, throughout the matrix of zirconia stabilized with yttria.

A sample of 50 mg of the calcined solid material, with particle size comprised within the range of from 20 to 40 mesh, is treated with hydrogen under the same conditions of Example 1. The results obtained from this test are reported in Table I.

A sample of 0.4548 g of hydrogenated solid material is submitted to chemisorption tests as described in Example 1, and the results are reported in Table II.

Table I

Example No.	T(°C) of reduction beginning	T(°C) of reduction end	T(°C) at which reduction rate is maximal
1	322	454	398
2	288	468	398
3	305	498	405

Table II

Example No.	Dispersion (Ni %)	Specific surface-area, m ² /g of Ni	Specific surface-area, m ² /g of solid	Coated surface, %
1	1.4903	9.9278	3.4886	21.05
2	0.5122	3.4121	1.900	18.55
3	0.8708	5.808	2.7670	19.60

Claims

1. Nickel cermet consisting of 35-70% by weight of a metal nickel phase and 65-30% by weight of a zirconia phase stabilized in the cubic form with yttria, with, on X-ray diffraction analysis, both said phases appearing as distinct and homogeneously distributed at a level lower than 1 μm , and said nickel cermet, when submitted to the hydrogen chemisorption test by means of the pulsed technique, showing a percent dispersion of nickel of from 0.2 to 2.0 and a specific surface-area comprised within the range of from 2 to 12 m²/g of nickel and of from 1 to 4 m²/g of cermet.
2. Process for preparing the nickel cermet according to claim 1, characterized in that said process comprises the following steps:
 - (a) preparing an aqueous solution containing a water-soluble, heat-decomposable zirconyl, yttrium and nickel salt, and an organic hydroxyacid or aminoacid, or a poly(acrylic acid);
 - (b) removing water from the solution prepared in above step (a), in the absence, or in the substantial absence, of decomposition phenomena, in order to separate a porous solid material;
 - (c) calcining the porous solid separated in the step (b), under oxidizing conditions, in order to cause the formation to occur of a solid material containing two distinct phases of nickel oxide, and of zirconia stabilized in the cubic form with yttria, with a phase distribution at a level lower than 1 μm ; and
 - (d) reducing the nickel oxide into nickel metal, inside the solid material obtained from the step (c), in order to obtain the nickel cermet.
3. Process according to claim 2, characterized in that the water-soluble, heat-decomposable zirconyl, yttrium and nickel salts, used to form the solution in the step (a), are selected from among the salts of carboxy acids, or nitrate salts.
4. Process according to claim 3, characterized in that said zirconyl, yttrium and nickel salts are zirconyl nitrate, zirconyl acetate, yttrium acetate, nickel nitrate and nickel acetate.
5. Process according to claim 2, characterized in that the organic hydroxyacids are selected from among citric acid, lactic acid, glycolic acid, tartaric acid and mandelic acid and the organic aminoacids are selected from glycine and alanine.
6. Process according to claim 5, characterized in that the hydroxyacid used is citric acid.
7. Process according to claims from 2 to 6, characterized in that in the step (a) an aqueous solution of zirconyl, yttrium and nickel salts is prepared with such relative ratios of the same salts as to have, in the nickel cermet obtained as the end product, a content of from 35 to 70% by weight of nickel metal and from 65 to 30% by weight of zirconia stabilized with from 5 to 20 mol of yttria per each 100 mol of zirconia, with the amount of organic hydroxyacid or aminoacid being comprised within the range of from 2 to 4 mol per each mol of zirconium, yttrium and nickel metals,

and the pH value of the solution being comprised within the range of from 2 to 5.

8. Process according to claim 2, characterized in that in the step (b) water is removed from the solution by operating under vacuum at a temperature not higher than about 80°C or by spray-drying.

9. Process according to claim 2, characterized in that in the step (c) the calcination is carried out at a temperature comprised within the range of from 800°C to 1000°C, during a time of from 1 to 10 hours in an atmosphere of oxygen, air, or oxygen-enriched air.

10. Process according to claim 9, characterized in that said calcination is carried out at about 900°C during a time of from 3 to 5 hours.

11. Process according to claim 2, characterized in that in the step (d) the reduction is carried out by bringing the calcined solid material into contact with hydrogen gas, operating at temperatures comprised within the range of from 20°C to 1000°C.

12. Use of nickel cermet according to claim 1, as anodic material for solid oxide fuel cells (SOFC).

Patentansprüche

1. Nickelcermet bestehend aus 35-70 Gew.-% einer Metalnichelphase und 65-30 Gew.-% einer Zirkoniumdioxidphase, die in der kubischen Form mit Yttriumoxid stabilisiert ist, wobei in der Röntgenbeugungsanalyse beide Phasen getrennt und homogen verteilt erscheinen auf einem Niveau unter 1 µm und das Nickelcermet, wenn es dem Wasserstoff-Chemisorptionstest mit Hilfe der Impulstechnik unterworfen wird, eine prozentuale Dispersion des Nickel von 0,2 bis 2,0 und eine spezifische Oberfläche im Bereich von 2 bis 12 m²/g des Nickels und von 1 bis 4 m²/g des Cermets zeigt.

2. Verfahren zur Herstellung des Nickelcermets nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

(a) Herstellen einer wäßrigen Lösung, die ein wasserlösliches, durch Wärme zersetzliches Zirkoniumoxid-, Yttrium- und Nickelsalz sowie eine organische Hydroxysäure oder Aminosäure oder Polyacrylsäure enthält;

(b) Entfernen des Wassers aus der in obiger Stufe (a) hergestellten Lösung ohne oder im wesentlichen ohne Zersetzungserscheinungen, um ein poröses, festes Material abzutrennen;

(c) Calcinieren des in der Stufe (b) abgetrennten porösen, festen Materials unter oxidierenden Bedingungen, um die Bildung eines festen Materials stattfinden zu lassen, das zwei getrennte Phasen des Nickeloxids und des in der kubischen Form mit Yttriumoxid stabilisierten Zirkoniumdioxids mit einer Phasenverteilung auf einem Niveau unter 1 µm enthält; und

(d) Reduzieren des Nickeloxids zu Nickelmetall innerhalb des in der Stufe (c) erhaltenen festen Materials, um das Nickelcermet zu erhalten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen, durch Wärme zersetzlichen Zirkoniumoxid-, Yttrium- und Nickelsalze, die zur Herstellung der Lösung in der Stufe (a) verwendet werden, unter den Salzen der Carbonsäuren oder den Nitratsalzen ausgewählt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumoxid-, Yttrium- und Nickelsalze Zirkoniumnitrat, Zirkoniumacetat, Yttriumacetat, Nickelnitrat und Nickelacetat sind.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Hydroxysäuren unter Citronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Weinsäure und Mandelsäure und die organischen Aminosäuren unter Glycin und Alanin ausgewählt sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxysäure Citronensäure ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (a) eine wäßrige Lösung

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'hydroxyacide utilisé est l'acide citrique.
7. Procédé selon les revendications 2 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), une solution aqueuse de sels de zirconyle, d'yttrium et de nickel est préparée avec des rapports molaire desdits sels tels que le cermet de nickel obtenu en tant que produit final ait une teneur en nickel métallique allant de 35 à 70 % en poids et une teneur en zircon stabilisée avec 5 à 20 moles d'yttria pour 100 moles de zircon, allant de 65 à 30 % en poids, la quantité d'hydroxyacide ou d'acide aminé organique étant comprise dans l'intervalle allant de 2 à 4 moles par mole de zirconium, d'yttrium et de nickel métalliques, et le pH de la solution étant compris dans l'intervalle allant de 2 à 5.
8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, dans l'étape (b), l'eau est éliminée de la solution par traitement sous vide à une température ne dépassant pas environ 80°C, ou bien par séchage par pulvérisation.
9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, dans l'étape (c), la calcination est réalisée à une température comprise dans l'intervalle allant de 800°C à 1000°C, pendant une durée allant de 1 à 10 heures et dans une atmosphère d'oxygène, d'air ou d'air enrichi en oxygène.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite calcination se déroule à environ 900°C et pendant une durée allant de 3 à 5 heures.
11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, dans l'étape (d), la réduction se déroule par mise en contact du matériau solide calciné avec de l'hydrogène gazeux, la température de traitement étant comprise dans l'intervalle allant de 20°C à 1000°C.
12. Utilisation du cermet de nickel selon la revendication 1 en tant que matériau d'anode pour des piles à combustible de type oxyde solide (SOFC).



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**
DE 41 29 553 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:
H 01 M 8/12
H 01 M 4/80
H 01 M 4/88

②1 Aktenzeichen: P 41 29 553.6
②2 Anmeldetag: 5. 9. 91
④3 Offenlegungstag: 12. 3. 92

DE 41 29 553 A 1

Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

10.09.90 JP 239313/90

Anmelder:

Fuji Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP

Vertreter:

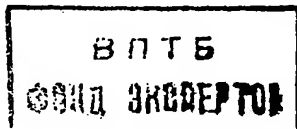
Kramer, R., Dipl.-Ing.; Weser, W., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Hoffmann, E., Dipl.-Ing., 8000 München;
Blumbach, P., Dipl.-Ing.; Zwirner, G., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:

Yoshida, Shizuyasu; Shimizu, Hitoshi, Kawasaki,
Kanagawa, JP

⑤4 Brennstoffzelle und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤7 Eine Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle enthält eine Anodenplatte aus einem porösen, gesinterten Material, das sich zusammensetzt im wesentlichen aus teilweise stabilisiertem Zirkonoxid, welches Zirkonoxid und Magnesiumoxid enthält, und Nickel, sowie ein Festkörperperoxidelektrolytelelement, das sich auf der Anodenplatte befindet und sich im wesentlichen aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid zusammensetzt. Die Anodenplatte ist durch Mischen eines Pulvers aus teilweise mit Magnesiumoxid stabilisiertem Zirkonoxid mit einem Pulver aus Nickeloxid, Formen der Mischung und Sintern der Mischung, sowie nachfolgendes Reduzieren des Sinterkörpers in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. Wasserstoff, hergestellt. Magnesiumoxid wird vorzugsweise in einer Menge von 7 bis 10 Mol-% zugesetzt. Das Zusetzen des teilweise mit Magnesiumoxid stabilisierten Zirkonoxids in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von Nickeloxid plus dem teilweise stabilisierten Zirkonoxid führt dazu, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient der erhaltenen Metallkeramik mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ an den des mit Yttriumoxid stabilisierten Zirkonoxids angepaßt ist.



DE 41 29 553 A 1

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit einem Festkörperperoxidelektrolyt und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung eine solche Brennstoffzelle, bei der das Festkörperperoxidelektrolyt und eine Anodenplatte im Hinblick auf ihre thermische Ausdehnungskoeffizienten weitestgehend aneinander angepaßt sind, und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle.

Brennstoffzellen, die ein Festkörperperoxidelektrolyt, wie etwa Zirkonoxid, aufweisen, werden bei hohen Temperaturen bis hin zu 800 bis 1100°C betrieben und zeichnen sich durch verschiedene Eigenschaften aus. Beispielsweise besitzen sie einen hohen Energieerzeugungswirkungsgrad, erfordern keinen Katalysator und können, da das Elektrolyt ein Feststoff ist, leicht gehandhabt werden. Deshalb setzt man große Hoffnungen in diese Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzellen als Brennstoffzellen der dritten Generation.

Da jedoch diese Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzellen hauptsächlich aus Keramik bestehen, besteht die Gefahr einer Zerstörung durch thermische Einwirkung, und es gab keine geeignete Methode, sie gasdicht zu machen. Deshalb war es schwierig, ein praxistaugliches Model zu realisieren.

Ein herkömmlicher erfolgreicher Weg verwendet eine Einheitszelle einer einzigartigen Form, das heißt einer Röhrenform, um der beiden oben genannten Probleme Herr zu werden, und ausgeführte Tests erwiesen sich als erfolgreich (Vergleiche 1988 IECEC Proceedings, Band 2, Seite 218). Die Energieerzeugungsdichte pro Einheitsvolumen der Brennstoffzelle ist aber noch gering, und es gibt keine Vorstellung darüber, ob man in der Lage sein wird, eine ökonomisch zufriedenstellende Brennstoffzelle herzustellen.

Zur Erhöhung der Energieerzeugungsdichte einer Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle ist es erforderlich, sie in der Form einer flachen Platte aufzubauen. Eine planare Brennstoffzelle dieser Art enthält ein Festkörperelektrolyt (dicht), eine Lufterlektrode (porös) auf einer Seite und eine Brennstoffelektrode (porös) auf der anderen Seite des Festkörperelektrolyts. Zwei bipolare Platten schließen zwischen sich die Lufterlektrode und die Brennstoffelektrode sandwichartig ein. Die jeweiligen bipolaren Platten haben auf beiden Seiten Nuten, durch die Reaktionsgas hindurchströmen kann (Vergleiche 1988 IECEC Proceedings, Band 2, Seite 218).

Fig. 2 ist eine perspektivische Explosionsdarstellung einer anderen Art einer herkömmlichen Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle. Wie in Fig. 2 gezeigt, enthält diese herkömmliche planare Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle 10 eine Anodenplatte 12, auf der sich ein Festkörperperoxidelektrolytelement 11 befindet, eine Kathode 13, eine Kathodenplatte 14 und einen Separator 15, die in dieser Reihenfolge aufeinander geschichtet sind. Die Anodenplatte 12 und die Kathodenplatte 14 sind jeweils mit Nuten versehen, von denen die Nuten 16 der Anodenplatte und die Nuten 17 der Kathodenplatte rechtwinklig zueinander verlaufen. Unterschiedliche Gase durchströmen diese beiden Gruppen von Nuten 16 und 17.

Herkömmlicherweise besteht die Anodenplatte 12 aus einer porösen Metallkeramik, die sich aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid zusammensetzt, und das Festkörperperoxidelektrolytelement 11 besteht aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid. Die herkömmliche Anodenplatte 12 hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ bis $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ während das Festkörperperoxidelektrolytelement 11 einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ hat.

Dieser Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Anodenplatte 12 und dem Festkörperperoxidelektrolytelement 11 führt zum Auftreten von Wellungen oder Sprüngen in der Anodenplatte 12 und auch zu Sprüngen in dem Festkörperperoxidelektrolytelement 11. Dies wiederum verursacht eine gegenseitige Leckströmung zwischen einem Brennstoffgas und einem Oxidationsgas oder einem Kontaktfehler, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle vermindert wird.

Im Hinblick auf die oben geschilderten Probleme ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle zu schaffen, bei der der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anodenplatte an den des Festkörperperoxidelektrolytelements angepaßt ist, bei der keine Wellungen oder Sprünge auftreten, und die eine hohe Leistung und hohe Zuverlässigkeit aufweist.

Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle zu schaffen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch eine Brennstoffzelle gemäß Patentanspruch 1 ein Verfahren gemäß Patentanspruch 7 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Als Ergebnis extensiver Untersuchungen hat man nur herausgefunden, daß die obigen Aufgaben durch Verwendung einer Anodenplatte gelöst werden können, die sich einerseits aus teilweise mit Magnesiumoxid stabilisiertem Zirkonoxid und andererseits aus Nickel zusammensetzt.

Gemäß der Erfindung führt die Reduktion oder Wärmebehandlung eines Sinterkörpers oder einer Metallkeramik, die sich aus (i) teilweise mit Magnesiumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (nachfolgend als "MPSZ" abgekürzt) und (ii) Nickeloxid zusammensetzt, in einer Wasserstoffatmosphäre zur Reduktion allein des Nickeloxids, so daß sich als Folge eine Metallkeramik ergibt, die sich aus MPSZ und Nickelmetall zusammensetzt. Durch geeignete Wahl des Anteils von MPSZ im Verhältnis zum Nickel in der Anodenplatte (oder des Mischungsverhältnisses von MPSZ zu Nickeloxid) kann der thermische Ausdehnungskoeffizient der Metallkeramik auf einen Wert nahe dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (nachfolgend als "YSZ" bezeichnet), nämlich $10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden.

Der Zusatz von Magnesiumoxid (MgO) zu Zirkonoxid (ZrO_2) ändert den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Zirkonoxids, und dieser Koeffizient erreicht ein Minimum von etwa $9,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, wenn der Anteil von MgO innerhalb des Bereichs von 7 bis 10 Mol.-% liegt. Außerhalb dieses Bereichs von 7 bis 10 Mol.-% steigt der Koeffizient an. Folglich erlaubt der Zusatz von MPSZ mit einem MgO-Gehalt von 7 bis 10 Mol.-% zu Nickel die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Anodenplatte an denjenigen ($10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) der YSZ-Schicht, also des Festkörperperoxidelektrolytelements, selbst wenn es nur in geringen Mengen zugesetzt wird, während die Eigenschaften oder Leistungen wie elektrische Leitfähigkeit, Gasdurchlässigkeit etc. der Anodenplatte beibehalten bleiben.

Wenn ein MPSZ mit 7 bis 10 Mol.-% Magnesiumoxid (Zirkonoxid teilweise mit 7 bis 10 Mol.-% Magnesium

oxid stabilisiert) mit Nickeloxid vermischt wird, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ hat, und zwar mit einem Anteil von 40 bis 70 Gew.-% von MPSZ bezogen auf das Gewicht der Mischung, und die Mischung gesintert und reduziert wird, hat die sich ergebende Metallkeramik einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der demjenigen des YSZ mit einer Toleranz von $\pm 5\%$ entspricht.

Auf diese Weise kann eine Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle geschaffen werden, die frei von Wellungen oder Sprüngen ist und eine hohe Leistung sowie eine hohe Zuverlässigkeit aufweist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine perspektivische Explosionsdarstellung einer Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung,

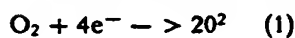
Fig. 2 eine perspektivische Explosionsdarstellung einer herkömmlichen Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle,

Fig. 3 ein Flußdiagramm zur Erläuterung der Herstellung einer Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung und

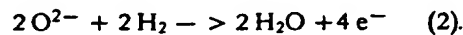
Fig. 4 eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit vom MPSZ-Mischungsverhältnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Anodenplatte sowie die elektrische Leitfähigkeit der Anodenplatte in einer Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wiedergibt.

Fig. 1 ist eine perspektivische Explosionsdarstellung, die eine Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung zeigt. Die Brennstoffzelle 10 enthält ein Festkörperperoxidelektrolytelement 11, das sich im wesentlichen aus YSZ, mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid, zusammensetzt, eine poröse Anodenplatte 12A, die sich im wesentlichen aus Nickel und MPSZ, mit Magnesiumoxid teilweise stabilisiertem Zirkonoxid, zusammensetzt und einen als Anode dienenden integralen Abschnitt aufweist, eine poröse Kathode 13, die sich im wesentlichen aus Lanthanstrontiummanganit, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, zusammensetzt, eine poröse Kathodenplatte 14, die sich im wesentlichen aus Lanthanstrontiummanganit, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, zusammensetzt und einen Separator 15, der sich im wesentlichen aus Lanthanchromit, LaCrO_3 , zusammensetzt. Das Festkörperperoxidelektrolytelement 11, die Kathode 13, die Kathodenplatte 14 und der Separator 15 sind in dieser Reihenfolge auf die Anodenplatte 12A geschichtet. Die Anodenplatte ist auf ihrer dem Elektrolytelement 11 abgewandten Seite mit einer Vielzahl von Nuten 16 versehen, durch die ein Brennstoffgas strömt. Auch die Kathodenplatte ist auf ihrer dem Elektrolytelement 11 zugewandten Seite mit einer Vielzahl von Nuten 17 versehen, durch die ein Oxidationsgas strömt. Nach Strömung in den Nuten 16 bzw. 17 durchströmen die Reaktionsgase Hohlräume in den Elektrodenplatten 12A bzw. 14 und gelangen zu dem Festkörperelektrolytelement 11.

In der Kathode tritt folgende Reaktion auf:



Auf der anderen Seite tritt an der Grenzfläche zwischen der Anodenplatte 12A, die auch als Anode dient, und dem Festkörperperoxidelektrolytelement 11 folgende Reaktion auf:



Sauerstoffionen O^{2-} strömen im Inneren des Festkörperperoxidelektrolytelements 11 von der Kathode 13 zur Anode. Elektronen 4e^- fließen in einer äußeren Schaltung, die den Separator 15 einschließt.

Der Hauptunterschied zwischen der Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung und der herkömmlichen Brennstoffzelle liegt im Material der Anodenplatte.

Die Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung mit dem oben beschriebenen Aufbau kann wie folgt hergestellt werden.

Fig. 3 ist ein Flußdiagramm, das die Fabrikation einer Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wiedergibt. Ein feines Pulver aus Nickeloxid (NiO) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von nicht mehr als $1\text{ }\mu\text{m}$ und feines Pulver aus MPSZ (z. B. "TZ-9MG", eine Produktbezeichnung für ein Produkt der Firma Toso Co., Ltd.) werden vorbereitet. Die feinen Pulver werden gewogen und in Ethanol gegeben, dem ein Bindemittel, etwa eine Mischung von Polyvinylbutyral (2 bis 3 Gew.-%) und Polyethylenglykol (0,3 bis 0,5 Gew.-%) zugesetzt wird. Die erhaltene Mischung wird in einem nassen Zustand vermischt. Nach dem Naßmischen läßt man die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen und trocknet sie unter Erhitzen auf 80 bis 100°C zwei bis drei Stunden.

Die trockene Pulverzusammensetzung wird in eine Metallform gefüllt und bei Raumtemperatur unter einem vorbestimmten Druck (z. B. 100 N/mm^2 (1000 kp/cm^2)) ein bis drei Minuten lang gepreßt und dadurch in die Form einer Scheibe gebracht. Dieser scheibenförmige Formkörper wird dann mittels eines Brechwerks oder Schneidwerks zu einem groben Pulver zerstoßen, das zur Granulierung durch ein Sieb mit $300\text{ }\mu\text{m}$ Maschengröße gegeben wird. Das granuliert Pulvergemisch aus NiO und MPSZ wird in einen Aluminiumoxid-schmelztiegel gebracht und in Luft bei 1200 bis 1400°C zwei Stunden lang kalziniert.

Das kalzinierte Pulver wird dann einer wäßrigen Lösung, in der Polyvinylalkohol (2 bis 3 Gew.-%) und Polyethylenglykol (0,3 bis 0,5 Gew.-%) als Binder gelöst sind, zugegeben, gut gemischt und dann unter Erhitzen getrocknet.

Das so erhaltene granuliert Pulver wird in eine Metallform gegeben und bei Raumtemperatur sowie unter einem Druck von 30 bis 50 N/mm^2 (300 bis 500 kp/cm^2) ein bis drei Minuten lang geformt, worauf in Luft bei 1300 bis 1600°C zwei Stunden lang gesintert wird, damit ein poröses Sinterprodukt aus NiO und MPSZ mit einer Größe von 130 mm Durchmesser $\times 4\text{ mm}$ Dicke erhalten wird. Bei einer Temperatur von nicht mehr als 1300°C hat das Sinterprodukt eine erheblich reduzierte Festigkeit.

Das NiO -MPSZ-Sinterprodukt wird in einer Wasserstoffreduktionsatmosphäre bei 600 bis 1000°C reduziert, wodurch man eine Anodenplatte erhält, die sich im wesentlichen aus einer porösen Ni-MPSZ-Metallkeramik zusammensetzt und elektrisch leitend wird. Die Anodenplatte hat eine Porosität von 40 bis 50% und einen mittleren Porendurchmesser von 6 bis $10\text{ }\mu\text{m}$.

Auf der so hergestellten porösen Anodenplatte 12a wird als Festkörperperoxidelektrolytelement eine dichte Schicht aus YSZ mit einer Dicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ durch Plasmaflammsprühen von YSZ mit einer Partikelgröße von 10 bis $44\text{ }\mu\text{m}$ unter vermindertem Druck ausgebildet.

Die mit der Festkörperelektrolytschicht versehene

Anodenplatte 12A wird dann mit der Kathode 13, der Kathodenplatte 14 und dem Separator 15 zur Herstellung einer Einheitszelle zusammengefügt. Die Kathode 13, die Kathodenplatte 14 und der Separator 15 können die herkömmlichen Elemente sein. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Zusammenbaus erhält man ein stapelartiges Brennstoffzellensystem.

Als Abwandlung der vorbeschriebenen Ausführungsform kann beispielsweise die YSZ-Schicht durch Plasmasprühen auf die gesinterte Anodenplatte 12A (NiO-MPSZ) vor deren Reduktion ausgebildet werden, woraufhin der Zusammenbau der resultierenden Anodenplatte, die die Festkörperperoxidelektrolytschicht (YSZ) trägt, mit den anderen Komponenten der Brennstoffzelle zum Erhalt einer Einheitszelle erfolgt. Ein Brennstoffzellenstapel kann durch mehrfach wiederholtes Aneinanderfügen erhalten werden. Die Reduktion der Anodenplatte kann durch Erhitzen des Brennstoffzellenstapels auf eine Zellenbetriebstemperatur, z. B. 800 bis 1100°C, und Einführen eines Brennstoffgases, etwa Wasserstoff oder ähnliches, in die Zellen zur Umwandlung von NiO-MPSZ zu Ni-MPSZ erfolgen. In diesem Fall treten keine Wellen oder Sprünge in der Anodenplatte 12A (vor der Reduktion) auf, wenn das Plasmaflammsprühen von YSZ unter vermindertem Druck ausgeführt wird.

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit vom MPSZ-Mischungsverhältnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit des NiO-MPSZ-Sinterprodukts und der Metallkeramik nach Reduktion (NiO-MPSZ) mit Wasserstoff zeigt. In Fig. 4 bezeichnen Symbole "o" (Kreise) den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Metallkeramik ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), während Symbole "Δ" (Dreieck) die elektrische Leitfähigkeit der Metallkeramik ($\log \sigma/\text{Scm}^{-1}$) angeben.

Wenn das Mischungsverhältnis von MPSZ 40 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von NiO + MPSZ ist, ist der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anodenplatte dem des YSZ, das das Festkörperperoxidelektrolytelement darstellt, mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ angepaßt. In diesem Bereich hat die Metallkeramik außerdem eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Bei der vorliegenden Erfindung wird MPSZ, das MgO als Feststofflösung in einer Menge von 7 bis 10 Mol.-% enthält, verwendet.

Die Erfindung wurde im einzelnen unter Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen erläutert. Aus dem Voranstehenden ist für Fachleute erkennbar, daß Änderungen und Abwandlungen erfolgen können, ohne die Erfindung in ihrem breiterem Aspekt zu verlassen.

Patentansprüche

1. Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle mit einem Festkörperperoxidelektrolytelement (11) und einer Anodenplatte (12A), dadurch gekennzeichnet, daß das Festkörperperoxidelektrolytelement (11) im wesentlichen aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid zusammengesetzt und auf die Anodenplatte (12A) laminiert ist, und daß die Anodenplatte (12A) ein poröser Sinterkörper ist, der im wesentlichen zusammengesetzt ist aus
 - i) teilweise stabilisiertem Zirkonoxid, das Zirkonoxid und Magnesiumoxid enthält, und
 - ii) Nickel.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner eine Kathode (13), eine

Kathodenplatte (14) und einen Separator (15) enthält, wobei das Festkörperperoxidelektrolytelement (11), die Kathode (13), die Kathodenplatte (14) und der Separator (15) in dieser Reihenfolge auf der Anodenplatte (12A) angeordnet sind.

3. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Sinterkörper das teilweise stabilisierte Zirkonoxid in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des teilweise stabilisierten Zirkonoxids plus des Nickels in Form von Nickeloxid enthält.

4. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das teilweise stabilisierte Zirkonoxid Magnesiumoxid in einer Menge von 7 bis 10 Mol.-% enthält.

5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenplatte (12A) eine Porosität von 40 bis 50% und einen mittleren Porendurchmesser von 6 bis 10 μm aufweist.

6. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenplatte (12A) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, der im wesentlichen gleich demjenigen des Festkörperperoxidelektrolytelements (11) ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Festkörperperoxidelektrolyt-Brennstoffzelle, gekennzeichnet, durch die Schritte:

- a) Formen einer Mischung (i) teilweise stabilisiertem Zirkonoxid, das sich aus Zirkonoxid und Magnesiumoxid zusammensetzt, und (ii) Nickeloxid in einen Gegenstand in der Form einer Anodenplatte mit einer flachen Oberfläche,
- b) Sintern des Gegenstands zum Erhalt eines Sinterkörpers,
- c) Erhitzen des Sinterkörpers in einer reduzierenden Atmosphäre zur Herstellung einer Anodenplatte, die sich im wesentlichen aus Nickel-Zirkonoxid, welches teilweise mit Magnesiumoxid stabilisiert ist, zusammensetzt und eine flache Oberfläche aufweist und
- d) Vorsehen eines Festkörperperoxidelektrolytelements, das sich aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid zusammensetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Festkörperperoxidelektrolytelement auf die flache Oberfläche der Anodenplatte laminiert ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Festkörperperoxidelektrolytelement auf die flache Oberfläche der Anodenplatte laminiert wird, bevor die Erhitzung des Sinterkörpers in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Sinterkörper das teilweise stabilisierte Zirkonoxid in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des teilweise stabilisierten Zirkonoxids plus des Nickels in der Form von Nickeloxid enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das teilweise stabilisierte Zirkonoxid Magnesiumoxid in einer Menge von 7 bis 10 Mol.-% enthält.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

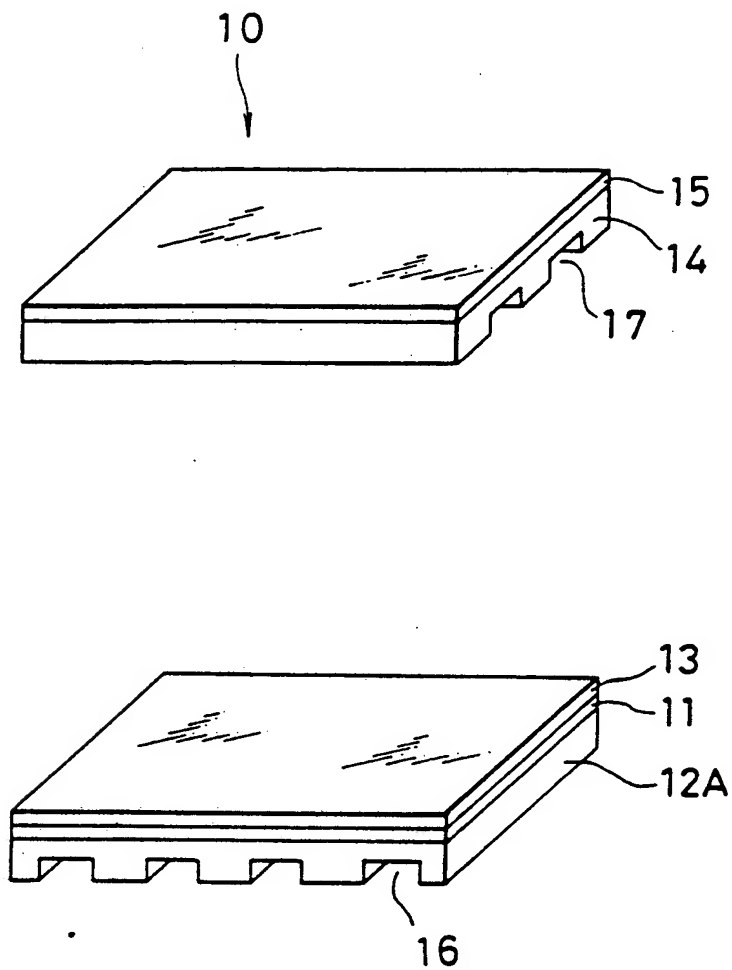


FIG. 1

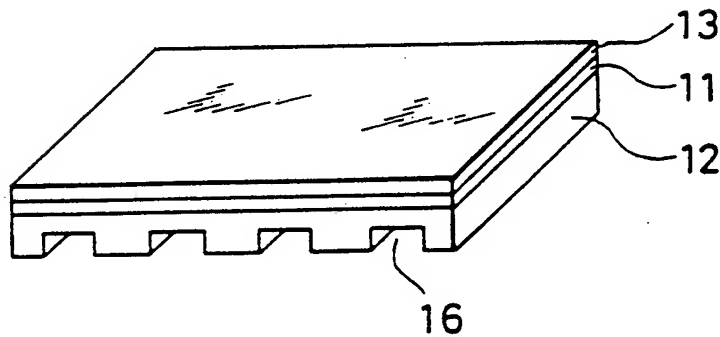
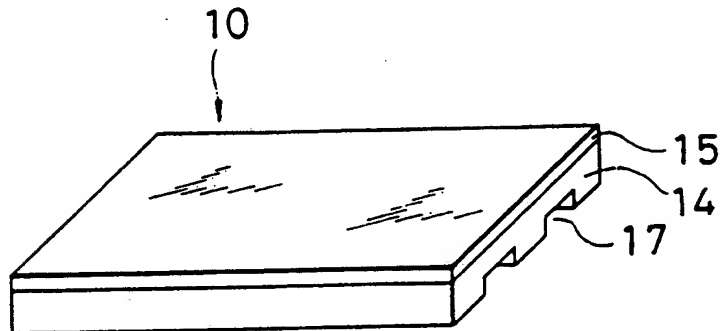


FIG. 2

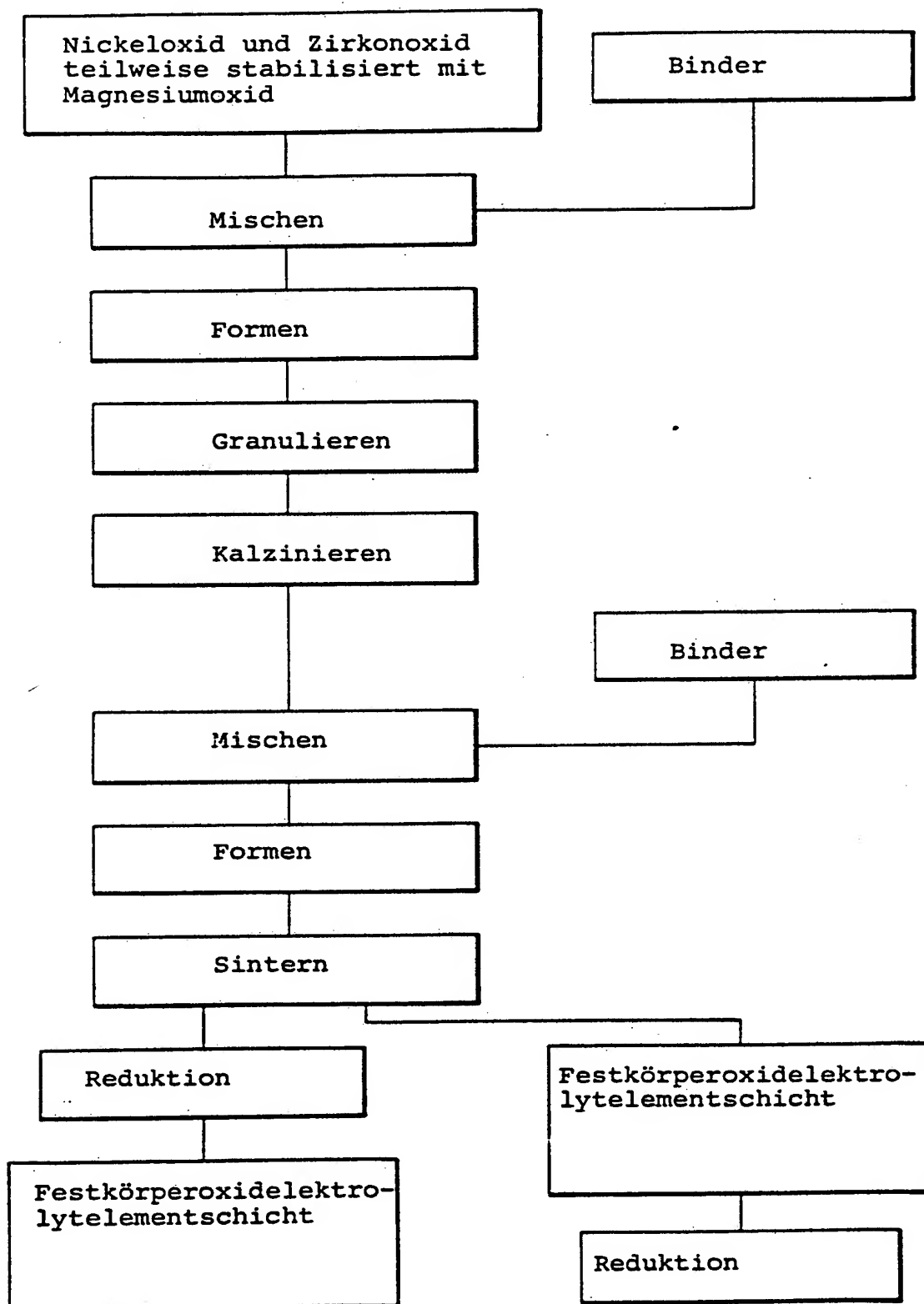


FIG 3

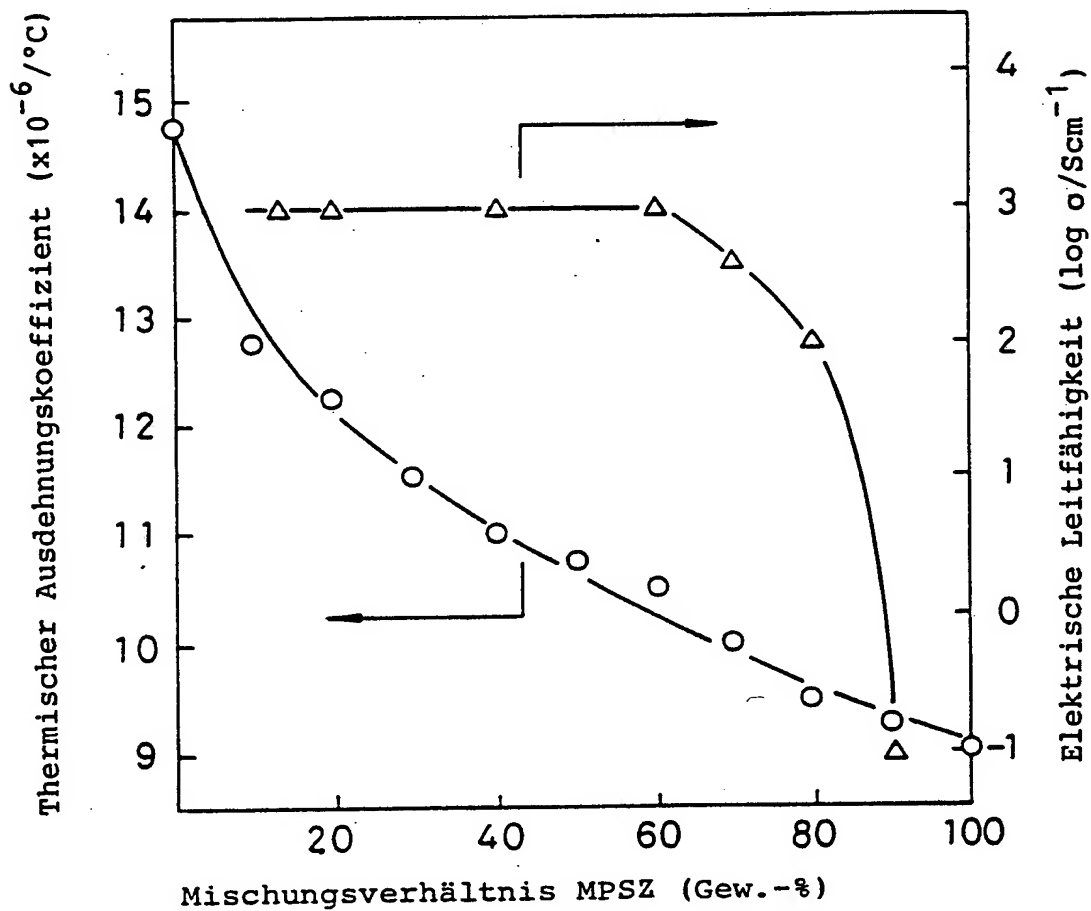


FIG. 4